

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-065144

(43)Date of publication of application : 10.03.1989

(51)Int.Cl.

C08K 7/06
C08K 7/06
C08L101/00
// D01F 9/12

(21)Application number : 62-155396

(71)Applicant : YAZAKI CORP

(22)Date of filing : 24.06.1987

(72)Inventor : YAGI K YOSHI
JINNO TOSHIAKI
INADA TOSHIO

(54) VAPOR-GROWTH CARBONACEOUS FIBER AND ITS RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title fiber excellent in conductivity and dispersibility in resin, by grinding a specified carbonaceous fiber.

CONSTITUTION: A hydrocarbon such as benzene or naphthalene is gasified and decomposed by bringing it together with a carrier gas (e.g., H₂) into contact with a catalyst comprising an ultramicroparticulate metal at 900W1,500° C to obtain a carbonaceous fiber having a crystal structure in which the hexagonal reticular planes of graphite or carbon easily convertible into graphite are substantially parallel with the fiber axis and are oriented in the form of an annual ring. This fiber is ground and optionally heat-treated at 2,000W3,500° C for 20W120min in an in rt gas atmosphere to obtain the title fiber of a fiber diameter of 0.05W2μm and a length ≤10μm. 5W200pts.wt. this fiber is dispersed in 100pts.wt. synthetic resin (e.g., PE) to obtain the title composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭64-65144

⑫ Int. Cl.⁴

C 08 K 7/06

識別記号

KCJ
CAM

庁内整理番号

A-6845-4J

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月10日

C 08 L 101/00
// D 01 F 9/12

A-6791-4L 審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 気相成長系炭素質繊維およびその樹脂組成物

⑮ 特 願 昭62-155396

⑯ 出 願 昭62(1987)6月24日

⑰ 発 明 者 八 木 清 静岡県御殿場市川島田252
⑰ 発 明 者 神 野 敏 明 静岡県御殿場市川島田252
⑰ 発 明 者 稲 田 稔 雄 静岡県御殿場市川島田252
⑱ 出 願 人 矢崎総業株式会社 東京都港区三田1丁目4番28号
⑲ 代 理 人 弁理士 三好 保男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

気相成長系炭素質繊維およびその樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 黒鉛または黒鉛に容易に転化する炭素の六角網平面が繊維軸に対して実質的に平行で、かつ年輪状に配向した結晶構造を有する炭素質繊維を粉砕し、繊維直径0.05~2 μ m、長さ10 μ m以下としたことを特徴とする気相成長系炭素質繊維。

(2) 黒鉛または黒鉛に容易に転化する炭素の六角網平面が繊維軸に対して実質的に平行で、かつ年輪状に配向した結晶構造を有する炭素質繊維を粉砕し、繊維直径0.05~2 μ m、長さ10 μ m以下とした気相成長系炭素質繊維が合成樹脂中に分散されていることを特徴とする樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

《産業上の利用分野》

本発明は導電性および樹脂への分散性に優れた気相成長系炭素質繊維、並びに導電性に優れ、か

つ加工時の電気抵抗変化の小さい樹脂組成物に関する。

《従来の技術》

エレクトロニクス技術の発展に伴い静電気、電磁波のシールド材等として、軽量であり高強度、高導電性で、かつ成型性に優れた炭素粒子あるいは炭素繊維とゴム、プラスチックの導電性樹脂複合材料が求められるようになってきた。

従来から導電性樹脂複合材料を得るにはカーボンブラックが利用されてきたが、カーボンブラック等の炭素粒子を添加した導電性樹脂複合材料は、樹脂混練時あるいは樹脂を所望の形に成型する際の剪断力によりカーボンブラックの構造破壊が生じ、容易に電気抵抗率が変化し、所望の電気抵抗率を得にくいという欠点がある。また、ポリアクリロニトリル等の有機材料繊維を炭素化し、さらに黒鉛化して得た所謂炭素繊維を添加した導電性樹脂複合材料は、炭素繊維自身の導電性が不十分であるため、所望の導電性が得られない。

一方炭化水素および特定の有機金属化合物また

はこれらとキャリアガスを反応域に導入し、炭化水素を熱分解、触媒反応せしめ、必要に応じて熱処理することにより製造した、繊維直径0.05~4 μ m、アスペクト比(繊維の長さ/繊維径)20~1000の炭素質繊維をゴム、プラスチックに添加することも知られている。(特開昭61-218661)。

《発明が解決しようとする問題点》

特開昭61-218661号公報に記載されている炭素質繊維は、古くから知られているカーボンブラックや炭素繊維に比べ、構造破壊が少なく、導電性も高いものであるが、まだ、この方法でも炭素質繊維成長時の絡み合いが生じ、また反応状態によって繊維長にバラツキが生ずるため樹脂あるいはゴム中への分散性に問題が生じ、実用に耐えることができないものであった。

本発明は上記従来技術の欠点を解消せんとして検討の結果、発明されたものである。

したがって本発明の目的は導電性および樹脂への分散性に優れた気相成長系炭素質繊維、並びに

導電性に優れ、かつ加工時の電気抵抗変化の少ない樹脂組成物を提供することにある。

《問題点を解決するための手段》

上記目的を達成するため、本発明は次の手段をとるものである。

即ち、本発明の気相成長系炭素質繊維は黒鉛または黒鉛に容易に転化する炭素の六角網平面が繊維軸に対して実質的に平行で、かつ年輪状に配向した結晶構造を有する炭素質繊維を粉碎し、繊維直径0.05~2 μ m、長さ10 μ m以下としたことを特徴とするものであり、また、本発明の樹脂組成物は上記気相成長系炭素質繊維を合成樹脂中に分散したことを特徴とするものである。

以下、本発明の構成を更に具体的に説明する。

本発明における、黒鉛または黒鉛に容易に転化する炭素の六角網平面が繊維軸に対して実質的に平行で、かつ年輪状に配向した結晶構造を有する気相成長系炭素質繊維(以下単に炭素質繊維と略称する)は、たとえば炭化水素を気相熱分解することによって得ることができる。

炭化水素としては、トルエン、ベンゼン、ナフタレン等の芳香族炭化水素、プロパン、エタン、エチレン等の脂肪族炭化水素であり、好ましくは、ベンゼンまたはナフタレンが用いられる。

気相熱分解は、上記炭化水素をガス化して水素などのキャリアガスと共に900℃~1500℃で、超微粒金属からなる触媒、たとえば粒径100~300オングストロームの鉄、ニッケル、鉄-ニッケル合金などを炭化水素の熱分解帯域に浮遊するように存在させたものあるいは、前記超微粒金属からなる触媒をセラミックスや黒鉛などからなる基体上に塗布したものなどと接触し、分解させることにより行われる。

このようにして得られる炭素質繊維はX線回折および電子顕微鏡の観察により、黒鉛(または黒鉛に容易に転化する炭素)の六角網平面が繊維軸に対して実質的に平行で、かつ年輪状に配向した結晶構造となっていることが認められる。

かかる炭素質繊維の直径は約0.05~2 μ m、長さが1~4000 μ mであり、細く、短いもの

もあるが、繊維の長いものもあり、かなりばらつきが大きい。

本発明はこの炭素質繊維の樹脂への分散性を良くするため、これを更に機械的に粉碎する。

粉碎機としては、ボールミル、ロータースピードミル、カッティングミル、ホモジナイザー、振動ミル、アトライタ等であり、繊維長さは10 μ m以下まで粉碎される。

更に、必要に応じて、こうして得た粉碎炭素質繊維を2000℃~3500℃、好ましくは、2500℃~3000℃の温度で20分~120分間、好ましくは30~60分間、アルゴン等の不活性ガスの雰囲気下で熱処理することにより、炭素六角網平面が繊維軸に対して実質的に平行で年輪状に配向した結晶構造を有する粉碎炭素質繊維が得られる。したがって本発明の炭素質繊維には、熱処理を行わないもの及び熱処理を行なったものが含まれる。

次に、本発明の樹脂組成物であるが、上記粉碎炭素質繊維を合成樹脂に配合して混練することに

より得られる。

本発明に用いられる合成樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、エチレン・酢ビ共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体等の熱可塑性樹脂及びシリコン樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂、あるいはクロロアレン、クロロスルホン化ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、エチレン・プロピレンゴム、シリコンゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム等の所謂合成ゴムである。

このような合成樹脂に粉砕炭素質繊維を分散させる方法としては、一般に使用される2本ロールミル、ニーダー、インターミックス等の混練機を使用する。

この際の炭素質繊維の添加量は、特に制限はないが得られる電気抵抗率及び加工、成型性の面から樹脂100重量部に対して5〜200重量部、好ましくは10〜100重量部である。

さらに所望の形に成型する方法としては、押出し成型、射出成型、トランスファー成型、プレス

成型等全ての成型方法が可能であり、ベース樹脂及び成型物の形状により適宜選択する。

また、ベース樹脂には、充填剤、加工助剤、酸化防止剤、架橋剤等の添加剤を添加してもかまわない。

【実施例】

本発明を実施例に基づき、更に詳細に説明するが、本発明は、これにより何等限定されるものではない。

実施例1

1000℃〜1100℃に調整した、たて型管状電気炉中に粒径100〜300オングストロームの金属鉄粒子を浮遊させ、ベンゼンと水素の混合ガスを導入し分解させ、長さ10〜1000μm、径0.1〜0.5μmの炭素質繊維を得た。

この炭素質繊維を遊星型ボールミルP-5（フリッツ・ジャパン株式会社製）を用い、モーター回転数500RPMにて20分間粉砕した。さらにロータースピードミルP-14（フリッツ・ジャパン株式会社製）にて、ふるいリング0.

08μmを使用し、ローターの回転数20,000RPMにて3分間粉砕した。

この粉砕炭素質繊維を電気炉に入れ、アルゴン雰囲気下で2960℃〜3000℃にて30分間保持して黒鉛化した。得られた黒鉛繊維は、X線回折及び電子顕微鏡によって、炭素六角網平面が繊維軸に平行で年輪状に配向した結晶構造を有しており、長さが3〜5μmに粉砕されていることが判った。

こうして得た粉砕黒鉛繊維を、低密度ポリエチレン“ミラソン3530”（三井石油化学社商品名）100重量部に対して、第1表に示す配合割合にて添加し、6インチ2本ロールミルで60分間混練した。

この際、20分毎に試料を取り出し、プレス成型にて長さ70mm、幅10mm、厚さ1mmのシートを作成し、両端各10mmを保護材処理し、ホイットストーンブリッジにて抵抗値を測定し、混練時間と抵抗値の関係を調べた。また、“ミラソン3530”100重量部に対して40重量部の粉砕黒

鉛繊維を添加し、2本ロールミルで60分間混練したものをペレタイザーにてペレット化し、20mm押出機に投入し、200℃〜250℃の温度にて照射架橋ポリエチレン電線の上に、肉厚0.5mmにて押出成型し、成型性の確認を行なった。同時に、比較例として、第1表に示す配合割合にてカーボンブラックである“ケッチンブラックEC”（ライオンアクト社商品名）及びポリアクリロニトリル系炭素質繊維にミルドファイバー“MLD-30”（東レ社商品名）を添加し、同様の試験を行なった。また、未粉砕黒鉛繊維についても同様の試験を行なった。抵抗値測定結果を第1表に示す。

（以下余白）

第1表

		発 明 品 (部)				比 較 例 (部)					
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
ミラソン3530		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
粉 砕 黒 鉛 織 維		10	20	30	40						
未 粉 砕 黒 鉛 織 維						20	40				
ケッチンブラックEC								20	40		
M L D - 3 0										20	40
低 抗 値 変 化	2 0 分 後	18.9	6.8	1.43	0.20	15.6	3.4	16.9	2.8	48.9	11.3
	低 抗 値	$\Omega - \infty$	$\Omega - \infty$	$\Omega - \infty$	$\Omega - \infty$	$\Omega - \infty$	$\Omega - \infty$	$\Omega - \infty$	$\Omega - \infty$	$\Omega - \infty$	$\Omega - \infty$
	4 0 分 後	19.3	6.8	1.42	0.22	14.8	3.2	21.3	3.6	49.3	11.3
	低 抗 値	$\Omega - \infty$	$\Omega - \infty$	$\Omega - \infty$	$\Omega - \infty$	$\Omega - \infty$	$\Omega - \infty$	$\Omega - \infty$	$\Omega - \infty$	$\Omega - \infty$	$\Omega - \infty$
	6 0 分 後	19.4	6.8	1.43	0.21	14.3	2.9	34.5	4.6	49.8	11.3
	低 抗 値	$\Omega - \infty$	$\Omega - \infty$	$\Omega - \infty$	$\Omega - \infty$	$\Omega - \infty$	$\Omega - \infty$	$\Omega - \infty$	$\Omega - \infty$	$\Omega - \infty$	$\Omega - \infty$

第1表より、粉砕黒鉛織維を添加したものは、低抗値が低くかつ、混練りによる低抗値変化のないことが判る。

また、第1表のD、F、H、Jの押出成型結果を第2表に示す。

(以下余白)

第2表

結 果	
D	肉厚 0.5 mm にて 8 時間連続運転問題なし、外觀も良好。
F	肉厚 0.5 mm にて押出可能であるが、時々樹脂切れが発生。
H	樹脂の溶融粘度の上昇により、肉厚 0.5 mm 確保できない。
J	肉厚 0.5 mm にて押出し可能であるが、押出物表面がザラザラになる。

第2表の結果により、本発明品は、成型性にも非常に優れ、かつ外觀も良好であることが判る。

実施例2

熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂“エビコート828”（油化シェルエポキシ社商品名）に酸無水物系硬化剤“エビキュアYH-307”（油化シェルエポキシ社商品名）及び硬化促進剤“エビキュアEMI-24”（油化シェルエポキシ社商品名）を添加しさらに、実施例1で用いたものと同じ粉末炭素繊維を添加し、トランスファー成型にてJISK6301の4号形ダンベル試験片を成型した。その時の配合割合は、第3表に示す。

炭素繊維の添加混練は、“エビコート828”を攪拌機に投入し、炭素繊維を添加後60分間混合し、取り出し3本ロールを5パスさせた。そのものに硬化剤及び硬化促進剤を添加し、3本ロールを5パスさせ、トランスファー成型機に供給した。

その際の成型品の低抗値測定結果及び成型性評価結果について第3表に示した。

また、比較例として未粉末炭素繊維及びポリアクリロニトリル系炭素繊維を添加混練したものについても同様の評価を行なった。その結果も第3表に示した。

尚、硬化条件は、80°C×3時間で行なった。
（以下余白）

第3表

	発明品(部)		比較例(部)			
	K	L	M	N	O	P
エビコート828	100	100	100	100	100	100
エビキュアYH-307	110	110	110	110	110	110
エビキュアEMI-24	1	1	1	1	1	1
粉碎黒鉛繊維	50	100				
未粉碎黒鉛繊維			50	100		
PAN系炭素 繊維MLD-30					50	100
低抗値 ($\Omega-\infty$)	0.43	0.098	0.98	0.23	1.43	0.83
成型性	非常に良好	—	ゲート口に 繊維のかたまり がつまり、 ショートショ ットの発生有。 3本/10本	— 6本/10本	特に問題 はない が、表面が ザラつく。	表面のザラ ツキが非常 にひどく 外觀不良と なる。

この結果より、粉碎黒鉛繊維は、非常に良好な成型性を示し、低抵抗を示すことが判る。

実施例3

合成ゴムであるクロロスルホン化ポリエチレン“ハイバロン45”(デュボン社商品名)100重量部に対して実施例1と同じように製造した。熱延膜前の粉碎炭素繊維を50重量部添加し、2本ロールでも十分に混練後、攪拌器に投入し、トルエンを添加し、48時間混合し固形分25%の塗料を製造した。尚、この際に酸化防止剤も2.5重量部添加した。

同様に未粉碎の炭素繊維及びPAN系炭素繊維“MLD-30”についても行なった。

このように調整した塗料をポリエステルフィルム上に押付塗膜を形成させ、刀状電極を押しあて、低抗値を測定すると同時に塗膜の状態を観察した。その結果を第4表に示す。

(以下余白)

第4表

	本発明品(部)		比較例(部)	
	Q	R	S	
ハイバロン45	100	100	100	
酸化防止剤	2.5	2.5	2.5	
粉碎炭素繊維	50			
未粉碎炭素繊維		50		
PAN系炭素繊維			50	
トルエン	458	458	458	
低抗値 ($\Omega-\infty$)	0.88	1.04	1.92	
塗膜の状態	良好な塗膜を形成。外膜も良好。非常に強く引伸ばしても貫通はなし。	ドクターナイフにて塗料を引伸ばす際に貫通がひっかかるため塗膜に穴があいてしまう。実用に耐えない。	表面がザラザラな塗膜となり、外觀不良となる。また炭素繊維のかたまりが認められる。	

《発明の効果》

以上説明してきたように、本発明によれば次のような効果が得られる。

(1) 本発明の炭素質繊維は非常に低抵抗であり、かつ各種合成樹脂に対して非常に良好な分散性を有する。

(2) 合成樹脂に混合する際の加工性に優れ、得られる樹脂組成物の成型性も著しく改善する事ができる。

(3) 非常に微粒であるため、薄膜に成型する必要のある樹脂組成物にも利用できる。

(4) 本発明の樹脂組成物によれば、高品質で安定な複合材料が容易に供給できる。

代理人 非理士 三 好 保 雄